



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 050 228
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81107486.3

(51) Int. Cl.: A 01 N 25/30

(22) Anmeldetag: 21.09.81

(30) Priorität: 22.10.80 DE 3039770

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

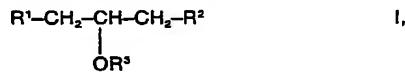
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.04.82
Patentblatt 82/17

(72) Erfinder: Kleuser, Dieter, Dr., Pierstrasse 4,
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr., Otto-Dill-Strasse 23,
D-6700 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: Krapf, Heinz, Dr., In der Schleit,
D-6718 Gruenstadt (DE)
Erfinder: Stork, Karl, Dr., Reutersgarten 1,
D-6840 Lampertheim (DE)
Erfinder: Strickler, Rainer, Dr., Schroederstrasse 14,
D-6900 Heidelberg (DE)
Erfinder: Faulhaber, Gerhard, Dr., Seebacher Strasse 47,
D-6702 Bad Duerkheim (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL

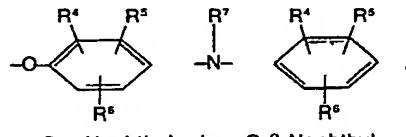
(54) Verwendung von alkoxylierten Verbindungen als nichtionische Emulgatorkomponente in
Pflanzenschutzmittelformulierungen.

(55) Verwendung von Verbindungen der Formel I



in der bedeuten:

R¹ und R² gleiche oder verschiedene Reste, und zwar



-O-α-Naphthyl oder -O-β-Naphthyl

R⁴, R⁵, R⁶ gleiche oder verschiedene Reste, und zwar
H, C₁- bis C₁₂ Alkyl oder C₇-bis C₁₀ Arylalkyl

R³ = Reste der Formeln II oder III

-(C₂H₄O)_n(C₃H₆O)_mH II -(C₃H₆O)_m(C₂H₄O)_nH, III n = 0 bis
50

m = 0 bis 50 mit der Maßgabe, daß m oder n mindestens 5 bedeutet
als nichtionische Öl-in-Wasser-Emulgatorkomponente für
Pflanzenschutzmittel-Formulierungen.

EP 0 050 228 A1

Verwendung von alkoxylierten Verbindungen als nichtionische Emulgatorkomponente in Pflanzenschutzmittelformulierungen

- Pflanzenschutzmittel, wie Insectizide, Herbizide, Fungizide oder Acarizide werden von wenigen Ausnahmen abgesehen nicht als 100 %ige Substanz auf die zu schützenden Kulturpflanzen gebracht, sondern in Form gebrauchsfertig verdünnter Formulierungen. Eine sehr häufige Formulierungsform stellen sogenannte Emulsionskonzentrate dar, die neben dem in Wasser unlöslichen Wirkstoff und einem Lösungsmittel spezielle Emulgatoren oder Emulgatormischungen enthalten, die eine spontane Emulgierung des Konzentrats bewirken. Es bildet sich dann eine Öl-in-Wasser-Emulsion, d.h. das Lösungsmittel, in dem der Wirkstoff gelöst ist, liegt in Form kleiner Tröpfchen als innere Phase des Systems vor. Andererseits kann der Wirkstoff auch ohne Lösungsmittel in Wasser direkt dispergiert werden, wofür ebenfalls Hilfsstoffe - in diesem Falle Dispergatoren - erforderlich sind.
- Aus der Literatur sind zahlreiche Emulgatoren und Dispergatoren für alle möglichen Zwecke bekannt geworden und es sei beispielsweise die DE-AS 10 44 523 genannt, in der Mischungen aus Alkylphenolalkoxylaten und Sulfinsäuren solcher Phenoläther als Emulgatorsystem für Pflanzenschutzmittel beschrieben sind.
- Aus der DE-AS 20 53 356 sind Zweikomponenten-Emulgatorsysteme bekannt, die den obengenannten Erfordernissen schon recht nahe kommen. Es handelt sich um Gemische aus Erdalkalimetall-Alkylaryl-Sulfonaten und ethoxylierten und anschließend propoxilierten Alkylphenolen.
- Dieses Prinzip nichtionogene und anionische Tenside gemischt anzuwenden, hat in zahlreichen weiteren Publikationen Ze/BL

tionen seinen Niederschlag gefunden - es ermöglicht bei relativ geringen Einsatzmengen in den meisten Fällen die erwähnte Spontanemulgierung.

- 5 Bei der Auswahl der nichtionischen Komponente müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden. Zunächst muß geprüft werden, ob der betreffende Stoff eine für möglichst viele Pflanzenschutzmittel bzw. deren Lösungen genügende Emulgierkraft besitzt, und auch die Lagerstabilität der gebrauchsfertigen verdünnten Präparate gewährleistet ist, d.h. daß nicht während der Behandlung der Pflanzen die Brühen aufrahmen und somit eine gleichmäßige Verteilung des Wirkstoffes nicht mehr erfolgen kann.
- 10 15 Weiter muß gerade bei Pflanzenschutzmitteln, die im allgemeinen empfindliche und bisweilen hochreaktive Stoffe darstellen, ein besonderes Augenmerk auf mögliche chemische Wechselwirkungen des Emulgators mit dem Wirkstoff gerichtet werden, da sonst die Wirkung des Mittels verloren geht oder toxisch auf die Pflanze selbst einwirkt, und schließlich muß sich der Emulgator selbst nichttoxisch gegenüber den zu behandelnden Pflanzen verhalten.
- 20 25 Auf einen kurzen Nenner gebracht heißt das, daß es keinesfalls selbstverständlich sein kann, daß z.B. für andere industrielle Zwecke bekannte Emulgatoren, die zur Bildung von Öl-in-Wasser-Emulsionen befähigt sind, nun auch zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln die geeigneten Emulgierhilfsmittel darstellen.
- 30 Eine reine induktiv orientierte Forschung ist auf diesem Gebiete nicht möglich; Ergebnisse die befriedigen, können nur auf empirischem Wege erzielt werden, und erfordern zeitraubende Versuche und ein sorgfältiges "screening".

Weiterhin muß Sorge getragen werden, daß dem Formulierer mehrere Emulgatorsysteme zur Verfügung stehen, da es bis jetzt kein System gibt, das den obengenannten Erfordernissen in jedem Fall entspricht.

5

Das Ziel der vorliegenden Erfindung bestand darin, weitere nichtionische Emulgatoren aufzufinden, die in geringen Mengen allein oder im Gemisch mit anionischen Tensiden eingesetzt eine optimale Emulgierung einer möglichst breiten Palette von Pflanzenschutzmitteln ermöglichen, die pflanzenverträglich, gegenüber den Wirkstoffen inert und möglichst nicht toxisch sind, und die gebrauchsfertige Emulsionen bzw. Dispersionen ergeben, die mindestens 6 Stunden stabil sind.

15

Dieses Ziel wurde mit Verbindungen der Formel I erreicht, wie sie gemäß dem Patentanspruch definiert sind.

20

Verbindungen der Formel I, bei denen R¹ bzw. R² die definitionsgemäßen Phenoxy- oder Naphthoxyreste bedeuten, sind aus der DE-OS 28 39 463 als Emulgatoren schon bekannt. Die Möglichkeit ihrer Verwendung als Emulgatorkomponente in Pflanzenschutzmittelformulierungen konnte aber dennoch nicht naheliegen, da in der erwähnten Publikation diese Tenside beispielhaft nur als Emulgatoren bzw. Disper-

25

gatoren in Druckpasten beschrieben sind, die bekanntlich Verdickungsmittel enthalten, welche der Paste die für ihre Anwendung nötige hohe Viskosität verleihen.

30

Damit enthält aber diese Literaturstelle keinen Hinweis darauf, daß damit auch dünnflüssige Emulsionen, wie sie für die Ausbringung von Pflanzenschutzmitteln, z.B. mittels Spritzmaschinen benötigt werden, erhältlich sind, die über 6 Stunden stabil sind. Bei dickflüssigen, hochviskosen Emulsionen muß naturgemäß eine gute Lagerstabilität

L

• auch mit solchen Emulgatoren zu erreichen sein, die dies bei dünnflüssigen Emulsionen an sich nicht gewährleisten.

Außerdem enthält die Literaturstelle auch nicht den Hinweis, daß die Mittel auch zusammen mit anionischen Komponenten eingesetzt werden - eine solche Maßnahme ist bei Druckpasten sogar schädlich - und schließlich lehrt sie auch den Einsatz von Entschäumern, was darauf schließen läßt, daß die Emulgatoren zu stark schäumen, bzw. allein nicht in der Lage sind, Schaumbildungen zu unterdrücken. Eine starke Schaumbildung ist aber einer ordnungsgemäßen Ausbringung von Wirkstoff-Emulsionen sehr hinderlich. Eine Schaumbildung konnte bei der erfindungsgemäßen Verwendung jedoch nicht beobachtet werden.

Schließlich war auch nicht zu erwarten, daß, wie schon oben ausgeführt, diese Stoffklasse sich ebenfalls wie die reinen Alkylphenolalkoxylate gemäß DE-AS '20 53 356 für Pflanzenschutzmittelkonzentrate eignen würden, da diese von aliphatischen Alkoholderivaten sich ableitenden Nonionics hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit Pflanzen und Wirkstoffen nicht ohne weiteres dieselben Eigenschaften erwarten ließen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden nicht-ionischen Emulgatoren ist einfach und geschieht beispielsweise in der Weise, daß man ein Phenol oder Naphthol bzw. ein einkerniges aromatisches Amin (substituiertes oder nichtsubstituiertes Anilin) zunächst mit Alkalihydroxiden behandelt und anschließend mit Epichlorhydrin umsetzt. Die erhaltenen 1.3 disubstituierten Glycerinäther bzw. 1.3-Diaminoalkohole werden anschließend mit Ethylenoxid allein und gegebenenfalls anschließend Propylenoxid oder umgekehrt alkoxyliert.

"Diese Reaktionsschritte sind bekannt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung - zum besseren Verständnis sei auf die speziellen Herstellungsbeispiele verwiesen.

- 5 In den Formulierungen können die Emulgatoren allein, vorzugsweise aber im Gemisch mit anionischen Tensiden eingesetzt werden, von denen vor allem Mono- oder Dialkylbenzolsulfonate mit 8 bis 12 C-Atomen pro Alkylgruppe in Form ihrer Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Calciumsalze zu nennen sind. Das Mischungsverhältnis Nonionic zu anionischem Tensid soll vorzugsweise 75:25 bis 30:70 betragen, jedoch sollten, bezogen auf das Gemisch mindestens 30 Gew.% der nichtionischen Komponente anwesend sein.
- 10
- 15 Die Formulierung der Pflanzenschutzmittel erfolgt in der Weise, daß man dem Pflanzenschutzmittel, das in Substanz oder als 10 bis 90-, vorzugsweise 40 bis 85 gew.%ige Lösung in einem organischen inerten Lösungsmittel vorliegt, dessen Siedepunkt zwischen 80 und 200°C liegt, und von denen vorzugsweise Xybole, Toluol, und andere aromatische oder aliphatische Lösungsmittel (Benzinfraktionen), die für die Formulierung von Pflanzenschutzmitteln üblicherweise verwendet werden, zu nennen sind, 2 bis 15, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.% des erfindungsgemäßen Emulgatorsystems zufügt. Das System kann als Substanz oder in Form einer 20 bis 85%igen Lösung in einem polaren Lösungsmittel wie Alkoholen mit 3 bis 8 C-Atomen, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon vorliegen.
- 20
- 25
- 30 Das auf diese Weise hergestellte Pflanzenschutzmittel-emulsionskonzentrat kann vom Anwender leicht zur anwendungsfertigen Brühe mit Wasser verdünnt werden, die länger als 6 Stunden haltbar ist und selbst in hartem Wasser keine Aufrührungen oder Bodensätze zeigt. Man kann z.B. bis zu 0,1%ige Emulsionen herstellen. I.a. stellt man
- 35

0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 6 -

O.Z. 0050/034726

0.2 bis 2 gew.%ige Wirkstoff-Emulsionen her. Aus der folgenden Tabelle 1 sind nichtionische Emulgatoren ersichtlich, die beispielsweise eingesetzt werden können:

5

10

15

20

25

30

35

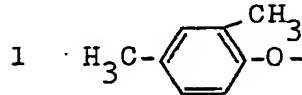
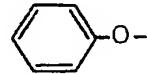
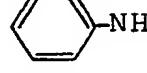
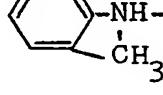
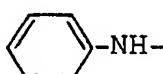
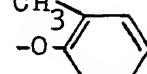
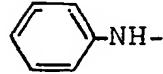
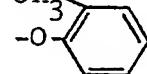
0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 7 -

O.Z.0050/034726

Tabelle 1: Verbindungen der Formel I

Nr.	R ¹	R ²	n	m	
5					
1	H ₃ C- 	R ² =R ²	0	0	
2	"	"	2,0	0	
3	"	"	5,5	0	
10	4	"	8,0	0	
5	"	"	10,0	0	
6	"	"	12,0	0	
7	"	"	16,0	0	
15	8	"	18,0	0	
9	"	"	19,5	0	
10	"	"	22,0	0	
11	"	"	23,0	0	
12	"	"	27,0	0	
13	"	"	32,5	0	
20					
14		"	18,0	0	
15		"	17,5	0	
25	16		"	17,0	0
30	17			18,5	0
18				17,0	0

0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/034726

	Nr.	R ¹	R ²	n	m
5	19		CH ₃ -O-	17,0	0
	20	H ₃₇ C ₁₈ -NH-		21,5	0
10	21	H ₃ C-	R'=R	0	15
15	22	"	"	0	5
	23	"	"	18	4,5
	24	"	"	18	5
20					
25					
30					
35					

0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 9 -

O.Z. 0050/034726

Beispiele

Im folgenden sind die Synthesebeispiele für die in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen beschrieben.

5

Nr. 1

610 Teile (5 Mol) 2,4-Dimethylphenol und 300 cm³ Dioxan werden unter Rühren auf eine Temperatur in dem Bereich 10 zwischen 30 und 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 110 Teilen (2,75 Mol) Natriumhydroxidpulver versetzt. Die Temperatur wird dann auf 90 - 95°C erhöht. Das Gemisch wird 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dann lässt man 231 Teile (2,5 Mol) Epichlorhydrin im Verlauf 15 von 30 Minuten zulaufen und erhitzt die Mischung anschließend 4 Stunden unter Rückfluß. Das ausgefallene Kochsalz wird abfiltriert und das Dioxan im Vakuum abdestilliert. Man erhält 668 Gewichtsteile 1,3-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-glycerinether.

20

Nr. 2

300 Teile (1 Mol) 1,3-Bis-(2,4-dimethylphenyl)glycerinether werden mit 2 Teilen Kaliumhydroxid versetzt und in einem 25 Röhrautoklaven mit 88 Teilen (2 Mol) Ethylenoxid, das portionsweise zugegeben wird, bei Temperaturen im Bereich von 110 - 120°C zur Reaktion gebracht. Der Druck beträgt zwischen 4 und 9 bar. Man erhält 386 Teile einer schwach-gelben pastösen Substanz.

30

Nr. 3 bis 13

Nach der unter 2. beschriebenen Verfahrensweise wurden die angegebenen Bisphenylglycerinether mit Ethylenoxid umgesetzt. Der Ethoxilierungsgrad n ist in der Tabelle 2 ange-

0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 10 -

O.Z. 0050/034726

geben. Diese Zahl besagt, daß 1 Mol des Hydroxylgruppen-
-enthaltenden 1,3-Bisarylglycerinethers mit der n-fachen
Molmenge an Ethylenoxid umgesetzt wurde.

5 Tabelle 2

	Nr.	n	Teile Ethylenoxid/Mol Bisphenylglycerinether
10	3	5,5	242
	4	8,0	352
	5	10,0	440
	6	12,0	528
15	7	16,0	704
	8	18,0	792
	9	19,5	968
	10	22,0	968
20	11	23,0	1012
	12	27,0	1188
	13	32,5	1430

Nr. 14

Analog zu Beispiel Nr. 1 wurden 470 Teile Phenol mit
231 Teilen Epichlorhydrin zur Umsetzung gebracht und
25 562 Teile 1,3-Bisphenylglycerinether erhalten. Der Ether
wurde entsprechend der Vorschrift 2 mit 18 Molen Ethylen-
oxid zur Umsetzung gebracht.

Nr. 15

Zu 465 Teilen (5,0 Molteile) Anilin werden unter Rühren
66 Teile (1,65 Molteile) Natriumhydroxidpulver gegeben.
Das Gemisch wird auf 90°C aufgeheizt. Bei dieser Tempe-
ratur lässt man 139 Teile (1,5 Molteile) Epichlorhydrin
35 in 30 Minuten zulaufen und erhitzt das Gemisch anschließend

0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 11 -

O.Z. 0050/034726

7 Stunden unter Rückfluß. Man läßt es abkühlen, trennt das ausgefallene Natriumchlorid ab und destilliert das überschüssige Anilin ab. Es verbleiben 352 Teile 1,3-Dianilino-propanol-2 in Form einer viskosen Flüssigkeit.

5

121 Teile (0,5 Molteile) 1,3-Dianilinopropanol-2 werden mit 1,2-Teilen Kaliumhydroxid versetzt und in einem Röhrautoklaven mit 390 Teilen (8,75 Molteile) Ethylenoxid, das portionsweise aufgepreßt wird, bei Temperaturen in dem Bereich von 110 - 125°C zur Reaktion gebracht. Der Druck beträgt zwischen 3 und 9 bar. Man erhält 515 Teile einer gelblichen viskosen Flüssigkeit.

Nr. 16

15

1070 Teile (10 Molteile) N-Methylanilin werden auf 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur tropft man innerhalb von 90 Minuten 925 Teile (10 Molteile) Epichlorhydrin zu. Anschließend steigert man die Temperatur auf 80°C und führt das Reaktionsgemisch 3,5 Stunden bei dieser Temperatur. Dann läßt man es auf Raumtemperatur abkühlen und tropft innerhalb von 45 Minuten bei 20°C 880 Teile (11,0 Molteile) 50%ige Natronlauge zu. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur röhren und erhält nach Abtrennen des entstandenen Kochsalzes und des Wassers 1596 Teile N-Methylanilinoglycidylamin als hellgelbe Flüssigkeit, deren Epoxidgehalt 95 % beträgt.

30

1585 Teile (9,7 Molteile) N-Methylanilinoglycidylamin werden mit 2082 Teilen (19,5 Molteilen) N-Methylanilin und 62 Teilen Natriummethylat vermischt und unter Stickstoffatmosphäre auf 200°C unter Röhren erhitzt. Man erhitzt 6 Stunden unter Rückfluß und destilliert anschließend das überschüssige N-Methylanilin ab. Man erhält das 1,3-Di-(N-methylanilino)propanil-2 als hellbraune feste Substanz

mit einem Schmelzpunkt von 78 - 80°C.

94,5 Teile (0,35 Molteile) 1,3-Di-(N-methylanilino)propa-
nil-2 werden mit 0,9 Teilen Kaliumhydroxid versetzt und in
5 einem Rührautoklaven mit 264 Teilen (6 Molteilen) Ethylen-
oxid portionsweise bei Temperaturen im Bereich von
120 - 125°C zur Reaktion gebracht. Der Druck beträgt zwi-
schen 4 und 8 bar. Man erhält 358 Teile einer gelblichen
festen Substanz, die wasserlöslich ist.

10

Nr. 17

186 Teile Anilin (2 Mol) werden auf 80°C erhitzt und inner-
halb von 50 Minuten 185 Teile Epichlorhydrin (2 Mol) zu-
15 getropft. Man röhrt 4 h bei 195°C nach; dann gibt man bei
80°C zunächst 244 Teile 2,4-Dimethylphenol (2 Mol),
schließlich 176 Teile 50 %ige Natronlauge (2,2 Mol) zu
und erhitzt für 8 h auf 110°C. Man kühlt ab, gibt 250 Tei-
20 le Wasser zu, röhrt 1/2 Stunde weiter und trennt die Pha-
sen im Scheidetrichter. Am Rotationsverdampfer entfernt
man bei 80°C/20 Torr enthaltenes Restwasser. Schließlich
wird analog zur Vorschrift Nr. 2 mit 1628 Teilen Ethylen-
oxid bei 120°C im Autoklaven umgesetzt. Man erhält so
2144 Teile als gelbe pastöse Substanz.

25

Nr. 18

Analog zur Vorschrift Nr. 17 werden 186 Teile Anilin mit
185 Teilen Epichlorhydrin und 244 Teilen 2,5-Dimethyl-
30 phenol zur Umsetzung gebracht. Man erhält 525 Teile ei-
nes Glycerinetheramins, das entsprechend Vorschrift Nr. 2
mit 1496 Teilen Ethylenoxid oxethyliert wird. Man erhält
so 2116 Teile einer gelben pastösen Substanz.

35

Nr. 19

214 Teile (2,0 Molteile) N-Methylanilin werden auf 75°C erhitzt. Innerhalb von 30 Minuten lässt man unter Rühren 5 185 Teile (2,0 Molteile) Epichlorhydrin zutropfen. Nach der Zugabe des Epichlorhydrins röhrt man das Reaktionsgemisch noch 4,5 h bei 90 - 95°C.

10 Man lässt es dann auf 50°C abkühlen und gibt portionsweise 244 Teile (2,0 Molteile) 2,5-Dimethylphenol zu. Danach lässt man 176 Teile 50%ige Natronlauge (2,2 Molteile) innerhalb von 15 - 20 Minuten zutropfen. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch auf 110°C und röhrt 8 h bei dieser Temperatur.

15 15 Man lässt es dann auf 50°C abkühlen und wäscht das entstandene Kochsalz mit 250 Volumenteilen Wasser aus. Nach dem Abtrennen des Wassers erhält man 565 Teile einer bräunlichen viskosen Flüssigkeit.

20 20 114 Teile (0,4 Molteile) dieser Flüssigkeit werden mit 1 Teil Kaliumhydroxid versetzt und in einem Rührautoklaven mit 299 Teilen (6,8 Molteile) Ethylenoxid bei 120 - 125°C und 4 - 9 bar zur Reaktion gebracht. Man erhält 411 Teile 25 einer wasserlöslichen viskosen Substanz.

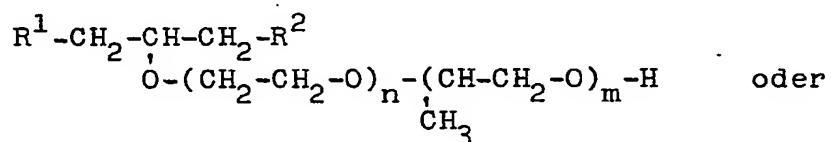
Nr. 20

30 269 Teile Stearylamin (1 Mol) werden bei 80°C vorgelegt und man tropft innerhalb von 35 Minuten 92,5 Teile Epichlorhydrin (1 Mol) in die klare Schmelze. Man röhrt 4,5 Stunden bei 95°C nach, gibt dann bei 80°C 122 Teile 2,4-Dimethylphenol (1 Mol) und bei 60°C 88 Teile 50%ige Natronlauge (2,2 Mol) zu. Man erhitzt auf 110°C für 8 h, 35 lässt abkühlen, fügt 250 Teile Wasser zu und röhrt eine

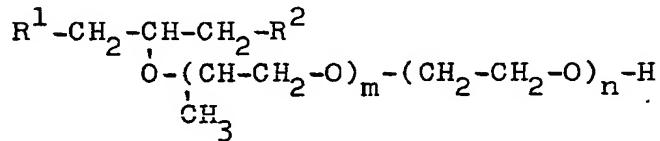
halbe Stunde nach. Dann werden die Phasen getrennt und Restwasser im Vakuum abgezogen. Man erhält so 423 Teile einer braunen viskosen Flüssigkeit, die dann im Autoklaven gemäß Vorschrift 2 mit 946 Teilen Ethylenoxid umgesetzt werden. Es ergeben sich so 1361 Teile einer gelben pastösen Substanz.

Diese oben aufgeführten und beschriebenen Substanzen der allgemeinen Formel

10



15



20

eignen sich sehr gut als nichtionische Emulgatoren im erfundungsgemäßen Sinne.

Vorteilhaft zeigt sich insbesondere bei Emulsionskonzentratformulierungen fester Wirkstoffe, die extrem stark zur Kristallisationsbildung in den Emulsionen neigen, der deutlich kristallisationsverzögernde Effekt bei Einsatz der neuen oberflächenaktiven Stoffe.

Im Vergleich zu bisher üblichen nichtionogenen Emulgatoren gemäß den eingangs genannten Publikationen zeigen die oben

35

0050228

O.Z. 0050/034726

BASF Aktiengesellschaft

- 15 -

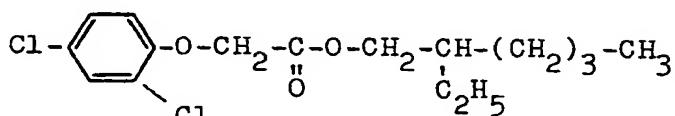
genannten Substanzen gleich gute und z.T. bessere Emulgier-eigenschaften.

Beispiel 1

5

Herbizider Wirkstoff: 2,4-D-Isooctylester

10



wurde als Emulsionskonzentrat wie folgt formuliert:

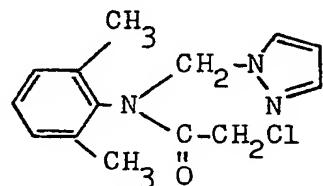
- 47,0 % Wirkstoff
15 0,8 - 2,4 % Ca-Dodecylbenzolsulfonat
1,6 - 3,2 % Substanzen der Nr. 4, 6 und 7 - 19 und 23, 24
ad 100,0 % Petroleum

Die Überprüfung der Emulsionsstabilität einer 0,2 und
20 2,0%igen Emulsion bei Raumtemperatur über einen Zeitraum
von 6 Stunden zeigte ein einwandfreies Verhalten.

Beispiel 2

- 25 Herbizider Wirkstoff folgender Formel:

30



35

0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 16 -

O.Z. 0050/034726

wurde als Emulsionskonzentrat wie folgt formuliert:

20 % Wirkstoff
5 % Ca-Dodecylbenzolsulfonat
5 % Rizinusöls x 48 Ethylenoxid
ad 100 % Xylol

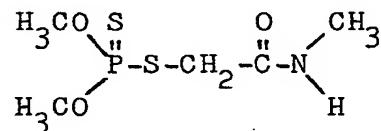
Die Emulsion, 0,2 und 2,0%ig, zeigt nach 1 - 2 Stunden bei Raumtemperatur und nach ca. 1/2 Stunde bei 10°C eine 10 extrem starke Kristallisationsbildung.

Setzt man anstelle des ethoxylierten Rizinusöls die Substanz Nr. 8 aus Tabelle 1 in der gleichen Konzentration von 5 % ein, so zeigt sich selbst nach 10 Stunden bei 10°C 15 keine Kristallisationsbildung.

Eine vergleichbar gute Emulsionsstabilität zeigt sich auch bei Einsatz der Substanzen mit den Nr. 4 - 7, 9 - 14, 16, 20 und 24 in einer Menge von 1 - 8 % je 20 nach Ethoxylierungsgrad.

Beispiel 3

Der insektizide Wirkstoff Dimethoat (Handelsprodukt Per-
25 fekthion) folgender Formel:



wurde als Emulsionskonzentrat wie folgt formuliert:

35

0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 17 -

O.Z. 0050/034726

40 % Wirkstoff
5 % Cyclohexanon
8 % Substanzen der Nr. 5, 7 - 20 und 22 - 24
ad 100 % Xylol

5

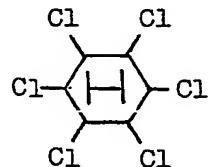
Die Menge beträgt hierbei konstant 8 % und zeigt keine Abhängigkeit vom Ethoxylierungsgrad. Die Emulsionen (0,2 und 2,0%ig) sind über einen Zeitraum von 6 Stunden einwandfrei.

10

Beispiel 4

Ein weiterer insektizider Wirkstoff, das Lindan (Handelsprodukt Perfekthion Fluid) folgender Formel:

15



20

wurde als Emulsionskonzentrat wie folgt formuliert:

25

20 % Wirkstoff
1 - 3 % Ca-Dodecylbenzolsulfonat
1 - 3 % Substanzen der Nr. 7, 10, 12, 13 und 24
ad 100 % Xylol

30

Die Emulsionsstabilität ist über einen Zeitraum von 6 Stunden einwandfrei.

Beispiel 5

35

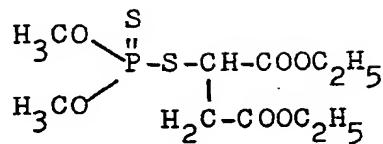
Das Malathion, ebenfalls ein insektizider Wirkstoff folgender Formel:

0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 18 -

O.Z. 0050/034726



5 wurde wie folgt als Emulsionskonzentrat formuliert:

40 % Wirkstoff

1 - 2 % Ca-Dodecylbenzolsulfonat

1 - 2 % Substanzen der Nr. 5 - 7, 16, 19, 23 und 24

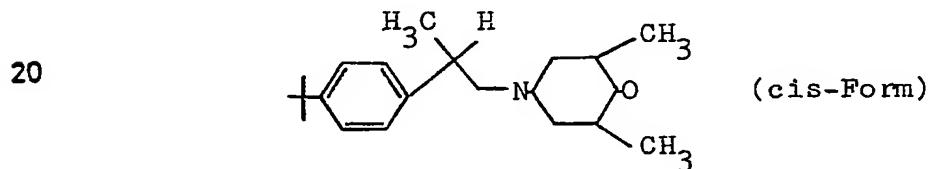
10 ad 100 % Xylol

Die Emulsionsstabilitäten sind einwandfrei.

Beispiel 6

15

Als fungizider Wirkstoff wurde folgende Substanz eingesetzt:



Das Emulsionskonzentrat hat folgende Zusammensetzung:

25

50 % Wirkstoff

2 - 6 % Ca-Dodecylbenzolsulfonat

4 - 8 % Substanzen der Nr. 4 - 13, 23 und 24

ad 100 % Cyclohexanon

30

Beispiel 7

Es wurden Schwefel-Suspensionskonzentrate ($p = 1,45 \text{ g/cm}^3$) folgender Rezepturen unter Verwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen hergestellt, wobei die Teilchen-

0050228

BASF Aktiengesellschaft

- 19 -

O.Z. 0050/034726

gröÙe des Schwefels durch entsprechende physikalische Methoden auf einen Wert von >90 % < 2,_u gebracht wurde:

55 % Schwefel

5 % Antifrostmittel

3,5 % Dispergiermittel

2 % ethoxyliertes Nonylphenol

2 % Inertmaterial

10 sowie jeweils 2 % folgender o.g. Substanzen Nr. 5 und 7 - 19 und mit Wasser ad 100 % aufgefüllt.

Es wurden 0,2 und 2,0%ige Suspensionen hergestellt.

15 Die Suspensionsstabilität bei allen Proben war bei Raumtemperatur über 6 Stunden einwandfrei.

20

o

25

30

35

0050228

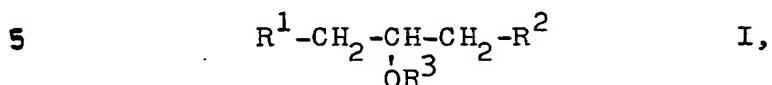
BASF Aktiengesellschaft

- 20 -

O.Z. 0050/034726

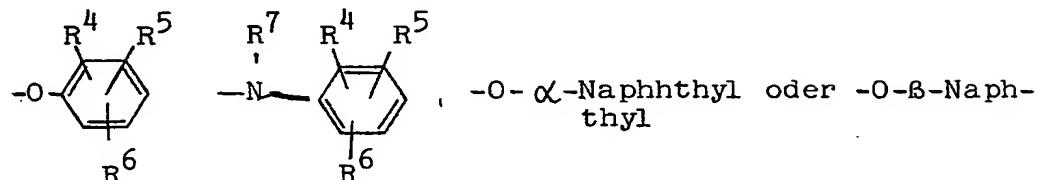
• Patentanspruch

Verwendung von Verbindungen der Formel I



in der bedeuten:

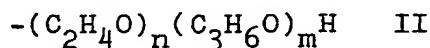
10 R¹ und R² gleiche oder verschiedene Reste, und zwar



R^4 , R^5 , R^6 gleiche oder verschiedene Reste, und zwar

H, C₁- bis C₁₂ Alkyl oder C₇- bis C₁₀-Aralkyl

R^3 = Reste der Formeln II oder III



$$-(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH, \quad III$$

n = 0 bis 50

m = 0 bis 50 mit der Maßgabe, daß m oder n mindestens 5 bedeutet

30 als nichtionische Öl-in-Wasser-Emulgatorkomponente für Pflanzenschutzmittel-Formulierungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0050228
(Nummer der Anmeldung)

EP 81 10 7486

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
Y	<u>EP - A - 0 009 126 (BASF)</u> * Anspruch 2 *		A 01 N 25/30
D	& DE - A - 2 839 463 --	Einzi-ger An-spruch	
Y	<u>US - A - 2 696 453 (H.L. SANDERS et al.)</u> * Ansprüche; Spalten 1,2 * --	Einzi-ger An-spruch	
PY	<u>DE - A - 2 937 224 (BASF)</u> * Anspruch 2 * -----	Einzi-ger An-spruch	A 01 N 25/30 C 08 G 65/28
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05.02.1982	DECORTE	